

SUOMI - FINLAND

Patentti No 100729

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

on tänään myöntänyt 15 päivänä joulukuuta 1967 annetun patenttilain siihen myöhemmin tehtyine muutoksineen nojalla oheisen patenttijulkaisun mukaisen patentin. Patentinhaltijan nimi, keksinnön nimitys ja patenttihakemuksen tekemispäivä käyvät ilmi patenttijulkaisun etusivulta.



Helsingissä, 13.02.1998

Heikki Lehto



F10001007298

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 100729 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 13.02.98

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

D 21H 17/67

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 953238

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 29.06.95

(24) Alkupäivä - Löpdag 29.06.95

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 30.12.96

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(73) Haltija - Innehavare

1. Metsä-Serla Oy, Tutkimusosasto, 08800 Kirkniemi, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Silenius, Petri, c/o Metsä-Serla Oy, Tutkimusosasto, 08800 Kirkniemi, (FI)
2. Leskelä, Markku, c/o Metsä-Serla Oy, Tutkimusosasto, 08800 Kirkniemi, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Papula Rein Lahtela Oy, Fredrikinkatu 61 A, 6.krs, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Paperinvalmistuksessa käytettävä täyteaine ja menetelmä täyteaineen valmistamiseksi
I papperstillverkning användbart fyllnadsämne och förfarande för framställning av det

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 944355 (C 01F 11/18), FI A 931584 (C 04B 16/02), EP A 604095 (D 21H 17/69)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on paperinvalmistuksessa käytettävä pääasiassa kalsiumkarbonaatista muodostunut täyteaine ja menetelmä sen valmistamiseksi. Täyteaine koostuu saostetuista kalsiumkarbonaattipartikkeleista muodostuneista huokoisista aggregaateista. Menetelmässä kalsiumkarbonaatti saostetaan.

Uppfinningen avser ett vid papperstillverkning användbart i huvudsak av kalciumkarbonat bildat fyllnadsämne samt förfarande för framställning av detsamma. Fyllnadsämnet består av porösa aggregat bildade av utfällda kalciumkarbonatpartiklar. Vid förfarandet utfälls kalciumkarbonatet.

PAPERINVALMISTUKSESSA KÄYTETTÄVÄ TÄYTEAINE JA MENETEL-
MÄ TÄYTEAINEEN VALMISTAMISEKSI

Keksinnön kohteena on paperinvalmistuksessa
käytettävä täyteaine, kuten on määritelty patenttivaa-
5 timuksen 1 johdanto-osassa. Edelleen keksinnön kohte-
na on menetelmä ao. täyteaineen valmistamiseksi.

Paperilla tarkoitetaan tässä hakemuksessa pa-
peri- ja kartonkikoneilla valmistettavia erilaisia pa-
peri- ja kartonkilaatuja, päällystettyjä tai päällys-
10 tämättömiä.

Nykyisin asiakkaat ja lainsäädännölliset toi-
menpiteet määräävät yhä enemmän paperituotteiden kehi-
tyssuunnan. Painopaperin ostajat haluavat säästää pos-
tituskuluissa ja pienentää syntyvän jätteen määrää.
15 Edelleen pakkauksille on määrätty painosta riippuvia
jätemaksuja. Yleisesti paperituotteiden hintaan näyt-
tää tulevan ylimääräisenä kustannusrasitteena energia-
ja haattaveroja. Mainituista syistä johtuen paperin
ostajat haluavat neliömassaltaan alhaisempia paperi-
20 tuotteita, jotka silti täyttävät korkeat laatuvaati-
mukset.

Edellä esitetyn yleisen kehityssuunnan vuoksi
korkealaatuinen paperi pyritään valmistamaan entistä
pienemmällä raaka-ainemäärällä. Kun paperin neliömas-
25 saa pienennetään, paperin opasiteetti tulee kriitti-
seksi ominaisuudeksi. Opasiteettia voidaan kasvattaa
nostamalla paperin täyteainepitoisuutta, mikä kuiten-
kin yleensä pienentää paperin lujuusominaisuuksia.
Näin ollen paperin rakennetta pyritään muuttamaan si-
30 ten, että tärkeät tuoteominaisuudet säilyvät samanai-
kaisesti hyvinä. Jotta paperipohjainen viestintä voisi
säilyttää kilpailukykynsä sähköisen viestinnän rinnal-
la, paperituotteiden painojäljen edellytetään edelleen
paranevan. - Mainitut yleiset kehityssuunnat asettavat
35 paperin raaka-aineille ja valmistusprosesseille erit-
täin korkeat vaatimukset. Vaatimuksien täyttämiseksi

paperin raaka-aineita ja niiden valmistusprosesseja on pyritty kehittämään viime aikoina hyvin voimakkaasti.

Ennestään julkaisusta 944355 tunnetaan täyteaine, joka muodostuu ydinnysmateriaalin pinnalle saostettavasta kalsiumkarbonaatista; ydinnysmateriaali koostuu skalenometrisistä kalsiumkarbonaattihiukkasista. Edelleen, viitatus julkaisun mukaan, 25 % täyteainehiukkasista on muodoltaan prismaattisia.

Julkaisusta EP 604095 tunnetaan menetelmä paeriteollisuuden jätevedessä olevan hienojakoisen jättemateriaalin käsittelemiseksi. Jättemateriaali koostuu lyhyistä selluloosakuiduista ja kuitujen pätkistä, epäorgaanisesta materiaalista, yms. hienojakoisesta materiaalista. Menetelmän avulla jättemateriaali on helpommin erotettavissa ja kuivattavissa.

Julkaisusta FI 931584 tunnetaan komposiittituote ja menetelmä sen valmistamiseksi, joka perustuu kalsiumkarbonaatin saostukseen selluloosakuitujen pinnalle. Kuidut ovat pääasiassa kokonaisia sellukuituja, yksittäisiä mikrofibrillejä on ainoastaan kuitujen pinnoilla.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin uudenlainen kalsiumkarbonaattiperustainen täyteaine paperinvalmistusta varten, joka täyteaine täyttää edellä esitetyt kriteerit.

Edelleen keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin uudenlainen kalsiumkarbonaattiperustainen täyteaine, jolla on paremmat optiset ominaisuudet kuin aiemmilla kalsiumkarbonaattipohjaisilla täyteaineilla.

Edelleen keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin uudenlainen kalsiumkarbonaattipohjainen täyteaine, joka antaa paperille paremmat lujuusominaisuudet, erityisesti paremman vetolujuuden, kuin aiemmat kalsiumkarbonaattipohjaiset täyteaineet.

Edelleen keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin uudenlainen kalsiumkarbonaattipohjainen täyteaine, joka antaa paperille alhaisemman neliömassan kuin

aiemmat kalsiumkarbonaattipohjaiset täyteaineet.

Edelleen keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin uudenlainen kalsiumkarbonaattipohjainen täyteaine, joka alentaa yleisesti paperinvalmistuksen kustan-

5 nuksia.

Lisäksi keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin menetelmä ao. täyteaineen valmistamiseksi.

Keksinnölle tunnusomaisten seikkojen osalta viitataan patenttivaatimukseen.

10 Keksintö perustuu siihen, että kalsiumkarbonaatti saostetaan selluloosakuidusta ja/tai mekaanisesta massakuidusta jauhamalla valmistettujen hienoainefibrillien pinnalle. Hienoainefibrillit vastaavat kokojakaumaltaan pääasiassa viiralajittimen jaetta

15 P100, edullisesti jaetta P200.

Saostus voidaan suorittaa siten, että muodostuu fibrillien, so. hienojen rihmojen koossa pitämiä huokoisia kalsiumkarbonaattikideaggregaatteja, joissa on runsaasti tyhjää tilaa ja joissa kalsiumkarbonaattipartikkelit ovat saostuneet hienoainerihmoihin kiinni. Hienoainerihmat, joiden pinnalle kalsiumkarbonaattipartikkelit ovat saostuneet, muodostavat helminauhamaisia rihmoja, ja kalsiumkarbonaattiaggregaatit muistuttavat lähinnä kasassa olevia helminauhoja. Aggregaattien tehollisen tilavuuden ja massan suhde on hyvin suuri verrattuna tavanomaisen täyteaineena käytet-

20 tävän kalsiumkarbonaatin vastaavaan suhteeseen; tehollisena tilavuutena tarkoitetaan tässä tilavuutta, jonka pigmentti vaatii paperissa.

25

30 Kalsiumkarbonaattipartikkelien halkaisija aggregaateissa on suuruusluokkaa n. 0.2-3 μm , edullisesti n. 0.3-1.5 μm .

CaCO_3 -kideaggregaattien halkaisija on suuruusluokkaa n. 2-10 μm .

35 Selluloosapohjaisessa hienoaineessa on mukana myös pyöreähköjä hienoainepartikkeleita, jotka ovat saostusprosessin jälkeen kalsiumkarbonaattipartikke-

leiden peitossa. Tällöin kalsiumkarbonaattitäyteaine-
partikkeli vastaa ominaisuuksiltaan lähinnä onttoa
täyteainepartikkeliä, jonka ominaispaino on pieni.
Pigmentti ei ole todellisuudessa täysin ontto, koska
5 sen sisällä on hienoaainetta; hienoaineen ominaispaino
on kuitenkin pienempi kuin kalsiumkarbonaatin ja täl-
löin partikkelin ominaispaino on hyvin alhainen.

Keksinnön mukainen uusi saostettu kalsiumkar-
bonaattipohjainen täyteaine antaa paperille paremmat
10 optiset ominaisuudet ja selvästi suuremman lujuuden
kuin aiemmin tunnetut kalsiumkarbonaattipohjaiset täy-
teaineet. Edelleen keksinnön mukainen täyteaine mah-
dollistaa paperin täyteainepitoisuuden nostamisen si-
ten, että paperin muut ominaisuudet, esim. mainitut
15 lujuusominaisuudet, kuten vetolujuus, eivät huonone.
Tämä auttaa merkittävästi paperin neliömassan alenta-
mispyrkimyksissä.

Edelleen keksinnön mukainen uusi täyteaine
retentoituu paperinvalmistuksessa selvästi paremmin
20 kuin aiemmin tunnetut kalsiumkarbonaattiperustaiset
täyteaineet.

Mainituista syistä johtuen keksinnön mukai-
sella täyteaineella voidaan yleisesti saavuttaa kus-
tannusssäästöjä paperinvalmistuksen yhteydessä.

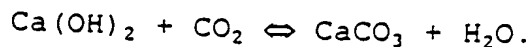
25 Ennestään tunnetaan kevyitä täyteainepigment-
tejä, esim. onttoja muovipigmenttejä, joilla on pyrit-
ty saavuttamaan samoja etuja kuin esillä olevan hake-
muksen mukaisella kalsiumkarbonaattipohjaisella täyte-
aineella. Kuitenkin muovipigmenttien hinta on korkea,
30 mikä rajoittaa niiden käyttöä. Verrattaessa keksinnön
mukaista täyteainetta huokos- tai lumentäytettyyn kui-
tuun todetaan, että keksinnön mukaisessa täyteaineessa
kalsiumkarbonaatti ei ole yksittäisten hienoainerihmo-
jen sisällä toisin kuin em. kuiduissa vaan hienoaineen
35 pinnalla. Tämän lisäksi, keksinnön mukaisessa täyteai-
neessa, kalsiumkarbonaatin ja kuituaineksen massasuhte
on paljon suurempi kuin huokos- tai lumentäytetyllä

kuidulla. Keksinnön mukainen täyteaine on täten aivan uusi tuote, eikä sitä pidä sekoittaa jo tunnettuun huokos- tai lumentäytettyyn kuituun.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä kalsiumkarbonaatti voidaan saostaa mistä tahansa soveliaasta liuoksesta tai seoksesta, esim. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -vesiliuoksen ja kiinteän $\text{Ca}(\text{OH})_2$:n seoksesta tai kalsiumhydroksidin vesiliuoksesta. Saostus voidaan tällöin toteuttaa millä tahansa kalsiumkarbonaattia saostavalla aineella, esim. hiilidioksidilla, kuten kaasumaisella hiilidioksidilla, sopivasti 1-100 %, edullisesti 10-100 % hiilidioksidikaasulla. Kalsiumhydroksidin ja hiilidioksidin sijasta voidaan käyttää mitä tahansa kalsiumkarbonaattia muodostavaa reaktiota, esim. kalsiumkloridin ja natriumkarbonaatin välistä reaktiota, jolloin muodostuu kalsiumkarbonaattia ja ruokasuolaa.

Kalsiumkarbonaatin saostus suoritetaan esim. selluloosakuidusta peräisin olevan hienoaineen, sopivasti hienoainefibrillien pinnalla. Hienoaineen sakeus saostuksessa on sopivasti 0.0001 - 18 p-%, edullisesti 0.4 - 10 p-%. Käytettäessä kalsiumhydroksidia, kalsiumhydroksidin ja selluloosakuitujen massasuhte saostuksessa on sopivasti 0.1 - 20, edullisesti 1.4 - 4. Saostuslämpötila on välillä 5 - 150 °C, sopivasti 10 - 90 °C, edullisesti 15 - 80 °C.

Hiilidioksidimenetelmässä nettoreaktio on



Kloridimenetelmässä nettoreaktio on



Kalsiumkarbonaatti saostuu kalsiumyhdisteiden reagoiessa reaktioyhtälöiden mukaisesti. Kalsiumkarbonaatin mineraalimuotoon sekä kidekokoon ja/tai muotoon voidaan vaikuttaa reaktio-olosuhteita säätämällä.

Saostuksessa hienoaaine, so. esim. selluloosa- tai muu kuitupohjainen hienoaaine jauhetaan massajauhimmella ja lajitellaan, edullisia ovat esim. viiralajittimen jakeet P100-P400.

Saostus voidaan suorittaa edullisesti erityisessä reaktorissa, jossa esim. kalsiumhydroksidi ja hienoaine sekoitetaan. Karbonointireaktio toteutetaan johtamalla reaktoriin hiilidioksidia, esim. kaasumais-
5 ta hiilidioksidia. Reaktion etenemistä voidaan seurata mittaamalla seoksen pH:a ja johtokykyä. Sekoitus ja kaasunsyöttö voidaan lopettaa, kun seoksen pH on laskenut arvoon n. 7.5 riippuen hienoaineen pH-arvosta. Karbonointi suoritetaan esim. $\text{Ca}(\text{OH})_2$:n vesiliuoksessa
10 tai seoksessa.

Valmiiseen täyteaineeseen voidaan haluttaessa lisätä dispergointiainetta, esim. natriumheksametafosfaattia (Na-HMF) tai muuta tai muita dispergointiaineita.

15 Keksinnön mukaista täyteainetta voidaan käyttää täyteaineena sellaisenaan tai kaikissa seossuhteissa (0-100 %) jonkin toisen tai muiden täyteaineiden kanssa. Täyteaineen käyttömäärä paperissa on 0.1-50 p-%, edullisesti 0.1-30 p-%.

20 Keksinnön mukaista täyteainetta ja menetelmää sen valmistamiseksi kuvataan lähemmin seuraavissa suoritusesimerkeissä viitaten oheisiin kuviin, joissa kuva 1 esittää keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyä laitteistoa;

25 kuvat 2-4 esittävät elektronimikroskoopilla keksinnön mukaisesta täyteaineesta otettuja kuvia; kuvat 5-8 esittävät graafisesti keksinnön mukaisen täyteaineen ominaisuuksia verrattuna tekniikan tason mukaisen täyteaineen ominaisuuksiin.

30

ESIMERKKI 1 Täyteaineen valmistus

Valkaistua mäntysulfaattimassaa jauhettiin Valley-laboratoriohollanterissa standardin SCAN-C 25:-
76 mukaisesti 2.5 tuntia. Jauhetut massat lajiteltiin
35 Bauer-McNett-lajittimella käyttäen aluksi viirasevenssiä 14-50-100-200 mesh. Kerralla lajiteltava kuiva-ainemäärä oli 45 grammaa. 200 meshin viiran läpi

mennyt jae (P200 fraktio) otettiin talteen ja sen annettiin laskeutua 2 vuorokautta, minkä jälkeen pinnalla oleva vesifaasi erotettiin

Jae P200 fraktioitiin edelleen viirasekvenssillä 100-200-290-400 mesh. Viiraa 100 mesh käytettiin tasaamaan lajittelutapahtumaa ja estämään viiran 200 mesh tukkeutuminen alkuvaiheessa. 400 meshin viiran läpi mennyt jae (P400 fraktio) otettiin talteen, ja hienoainejakeen laskeutumisen jälkeen vesifaasi erotettiin pinnalta.

P400 jae sakeutettiin sentrifugoimalla sakeutteen 4.7 g/l, minkä jälkeen hienoaaine oli valmis käytettäväksi täyteaineen valmistuksessa.

Täyteaine valmistettiin sekoitussäiliöreaktorissa 1, kuva 1. Reaktorin tilavuus oli 5 litraa ja sen lämpötilaa voitiin säätää vaipassa olevan vesikierron 2 avulla. Reaktorin sisällä oli neljä pysyvuuntaista virtauksenestolevyä, jotka tehostivat sekoitusta. Hiilidioksidi-typpi-kaasuseos johdettiin sekoitineliimen alapuolelle putkea 3 pitkin. Kaasuseoksen virtausta ja hiilidioksidipitoisuutta voitiin säätää kaasuputkissa 3, 4 olevien säätöventtiilien 5, 6 avulla. Mitta-anturit 7, 8, 9 asetettiin reaktoriin kannessa olevien reikien kautta. Mittalaitteet kytkettiin tietokoneeseen 10, johon mittausdata kerättiin ja tallennettiin.

Saostukset suoritettiin lämpötilassa 35 °C ja hiilidioksidipitoisuus kaasuseoksessa säädettiin arvoon 15 t-%, reaktiutilavuus oli 3.2 l.

Täyteainetta valmistettiin kolmella eri $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /hienoaaine-suhteella. Annostelut on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Raaka-aineiden annostelu

	Saostus 1	Saostus 2	Saostus 3
$m_{\text{hienoaine}}, \text{ g}$	15	15	15
$m_{\text{Ca(OH)}_2}, \text{ g}$	22	35	50
$V_{\text{typpi}}, \text{ l/min}$	5.25	8.36	11.94
$V_{\text{hiiliidioksidi}}, \text{ l/min}$	0.93	1.48	2.11

Ennen reaktion aloittamista hienoaine homogenoitiin sekoittamalla sitä 5 min reaktorissa sekoitusnopeudella 600 l/min. Tässä vaiheessa käytettiin pientä typpivirtausta kaasuputkien tukkeutumisen estämiseksi. Tämän jälkeen sekoitusnopeus säädettiin arvoon 1000 l/min, ja kalsiumhydroksidi lisättiin reaktoriin. Mitta-anturit asetettiin reaktoriin ja reaktio aloitettiin avaamalla myös CO_2 -virtaus. Reaktion etenemistä seurattiin mittaamalla seoksen pH:ta, 8, ja johtokykyä, 9. Sekoitus ja kaasunsyöttö lopetettiin, kun seoksen pH, 8, oli pudonnut arvoon 7.5.

Saatu tuote kuvattiin elektronimikroskoopilla (SEM), kuvat 2, 3, 4. SEM-kuvista voidaan nähdä, että tuote muodostuu hienoaainerihmojen koossa pitämistä huokoisista kalsiumkarbonaattikideaggregaateista, joissa on hyvin paljon tyhjää tilaa ja joissa CaCO_3 -partikkelit ovat saostuneet hienoaainerihmoihin kiinni. Aggregaateissa olevien kalsiumkarbonaattipartikkeleiden halkaisija on välillä 0.3-1.5 μm ja muodoltaan ne ovat pyöreähköjä ja osin sukkulamaisia. Aggregaattien halkaisija vaihtelee välillä n. 2-10 μm . Hienoaine/ CaCO_3 -rihmojen voidaan sanoa olevan helminauhamaisia ja aggregaattien muistuttavan lähinnä kasassa olevia helminauhoja. Mukana on myös pyöreähköjä hienoaaineripartikkeleita (fig.3), ja ne ovat pienien CaCO_3 -partikkeleiden peitossa. Tässä tapauksessa voidaan puhua jopa ontosta CaCO_3 -pigmentistä, jonka ominaispaino on pieni (pigmentti ei ole täysin ontto, koska sisällä on hienoaainetta; hienoaineen ominaispaino on kuitenkin

pienempi kuin kalsiumkarbonaatin). Saostunut kalsiumkarbonaatti oli röntgendiffraktioanalyysin perusteella 100 % kalsiittia.

ESIMERKKI 2. Paperin ominaisuudet

5 Täyteaineen paperitekhnisen potentiaalin testaamiseksi tehtiin arkkikoesarja, jossa verrattiin paperin ominaisuuksia käytettäessä keksinnön mukaista täyteainetta ja jo markkinoilla olevia kalsiumkarbonaattitäyteaineita, PCC (Albacar LO) ja GC (Fincarb 10 6005).

Laboratorioarkkien valmistusta varten tehtiin massaseos, jossa oli 75 p-% valkaistua hioketta ja 25 p-% valkaistua mäntysulfaattisellua. Sellu jauhettiin Valley-laboratoriohollanterissa SR-lukuun 30 standardin SCAN-C 25:76 mukaan jauhatusajan ollessa 38 min. 15

Esimerkissä 1 esitettyjen saostusten 1 ja 2 täyteaineet käytettiin laimentamattomina laboratorioarkkien valmistuksessa, ja saostuksessa 3 valmistettu täyteaine laimennettiin puoleen saostuksen jälkeisestä sakeudesta. Vertailuarkkien tekoa varten kaupallisista CaCO_3 -täyteaineista valmistettiin käyttöliuokset, joiden sakeudet olivat 25 g/l. 20

Laboratorioarkkimuotissa valmistettiin 60 g/m² arkkeja ilman kiertovettä standardien SCAN-C 25 26:76 ja SCAN-M 5:76 mukaan lukuunottamatta arkkien rumpukuivausta ja sitä vastaavaa märkäpuristusta. Retentioaineina käytettiin kationista tärkkelystä (Raisamyl 135) 0.65 % ja silikaa 0.15 % kuidun massasta. 25

30 Rumpukuivausta vastaavassa märkäpuristuksessa arkit pinottiin seuraavasti:

Pinon yläpää → puristinlevy
2 kuivattua imukartonkia
uusi imukartonki
laboratorioarkki
huopautuskartonki

2 kuivattua imukartonkia
Pinon alapää → puristinlevy

Arkipino asetettiin puristimeen ja sitä pu-
5 ristettiin siten, että arkkeihin kohdistui paine 490 ± 20 kPa 4 min ajan. Märkäpuristuksen jälkeen arkki-
kummallakin puolella olleet imukartongit jätettiin
arkkeihin kiinni ja arkit ladottiin kylmään kuivaus-
rumpuun. Arkkeja kuivattiin rummussa lämpötilassa 100
10 $^{\circ}\text{C}$ 2 h ajan. Kuivauksen jälkeen imukartongit irrotet-
tiin arkeista ja arkkeja ilmastoitiin vähintään 24 h
lämpötilassa 23 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ suhteellisen kosteuden ollessa
 50 ± 2 %.

Valmiista arkeista määritettiin kalsiumkarbo-
15 naattipitoisuus, neliömassa, ISO-vaaleus, valonsiron-
takerroin ja vetoindeksi. Tulokset on esitetty taulu-
koissa 2, 3 ja 4.

20 Taulukko 2. Paperiominaisuudet käytettäessä
keksinnön mukaista täyteainetta

	saostus 1		saostus 2		saostus 3	
CaCO_3 pit., %	10.2	15.8	12.1	17.1	12.8	17.7
neliömassa, g/m^2	65.0	66.3	65.1	65.6	65.0	66.0
ISO-vaaleus, %	72.4	75.0	73.1	75.9	74.0	76.8
valonsirontakerroin, m^2/kg	74.4	82.6	77.0	87.2	78.6	90.3
vetoindeksi, Nm/g	48.8	47.4	50.0	44.9	45.4	40.7

Taulukko 3 Paperiominaisuudet käytettäessä
kaupallisia CaO_3 -täyteaineita

	PCC				GC	
CaCO_3 pit., %	11.8	18.3	22.9	11.6	18.0	22.0
neliömassa, g/m^2	65.1	68.3	66.7	67.5	63.6	68.4
ISO-vaaleus, %	73.1	75.0	76.1	72.6	73.7	74.5
valonsirontakerroin, m^2/kg	76.8	85.8	88.4	72.8	77.5	82.4
vetoindeksi, Nm/g	33.3	28.4	26.6	36.9	31.6	28.7

Kalsiumkarbonaatin retentio oli keksinnön mukaisella täyteaineella keskimäärin 92 %, kaupallisella saostetulla kalsiumkarbonaatilla (PCC) 64 % ja kaupallisella jauhetulla kalsiumkarbonaatilla (GC) 62 %.

Taulukko 4 Paperi ominaisuudet pelkällä massalla ilman täyteainetta

10	CaCO ₃ -pit., %	0
	neliömassa, g/m ²	64.7
	ISO-vaaleus, %	71.2
	valonsirontakerroin, m ² /kg	62.0
	vetoindeksi, Nm/g	56.2

15

Tulokset on esitetty graafisina kuvaajina kuvissa 5-8. Kuvissa 5-8 merkinnät S1, S2 ja S3 vastaavat taulukoissa esitettyjä tuloksia saostuksissa 1, 2 ja vast. 3 saaduilla täyteaineilla; merkinnät PCC ja GC tarkoittavat kaupallisella saostetulla kalsiumkarbonaatilla ja vast. jauhetulla kalsiumkarbonaatilla saatuja tuloksia. Kuvista 5 ja 6 nähdään, että optiset ominaisuudet ovat keksinnön mukaisella täyteaineella paremmat verrattaessa niitä vastaaviin ominaisuuksiin kaupallisilla CaCO₃-täyteaineilla samoissa CaCO₃-pitoisuuksissa. Kuvasta 7 nähdään, että vetolujuus on keksinnön mukaisella täyteaineella selvästi parempi kuin kaupallisilla CaCO₃-täyteaineilla samoissa CaCO₃-pitoisuuksissa. Lisäksi kuvassa 8 on esitetty valonsirontakerroin vetoindeksin funktiona. Tämä tarkastelu ottaa huomioon sekä paperin optiset ominaisuudet että ajettavuuden paperikoneella. Tässä tarkastelussa keksinnön mukainen täyteaine on selvästi parempi kuin kaupalliset CaCO₃-täyteaineet. Toisin sanoen samoilla valonsirontakertoimen arvoilla keksinnön mukaisella täyteaineella saadaan selvästi parempi vetolujuus kuin kaupallisilla CaCO₃-täyteaineilla. Graafisista kuvaajista

35

on nähtävissä trendi, että suhteen $m_{\text{Ca(OH)}_2}/m_{\text{hienoaine}}$ kasvaessa saostuksessa, paperin optiset ominaisuudet paranevat ja vetolujuus pienenee.

5 Edellä esitetyn uudentyyppisen huokoisen CaCO_3 -täyteaineen erinomaiset ominaisuudet mahdollista-
vat CaCO_3 -pitoisuuden kasvattamisen ja edelleen pape-
rin neliömassan alentamisen siten, että paperin muut
tärkeät ominaisuudet eivät huonone. Ottaen huomioon
10 keksinnön mukaisen täyteaineen paremman retention pa-
perinvalmistuksessa, em hyvät tulokset yhdessä antavat
myös kustannussäästöä.

Suorituseseimerkit on tarkoitettu keksinnön
havainnollistamiseksi rajoittamatta sitä millään ta-
voin.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Paperinvalmistuksessa käytettävä täyteaine, joka koostuu hienoaineen pinnalle saostetuista, kalsiumkarbonaattipartikkeleista muodostuneista huokoisista aggregaateista, tunnettu siitä, että kalsiumkarbonaatti on saostettu selluloosakuidusta ja/tai mekaanisesta massakuidusta jauhamalla valmistettujen hienoainefibrillien pinnalle, jotka vastaavat kokojakaumaltaan viiralajittimen jaetta P100.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen täyteaine, tunnettu siitä, että hienoainefibrillit vastaavat kokojakaumaltaan viiralajittimen jaetta P200.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen täyteaine, tunnettu siitä, että kalsiumkarbonaatti on saostettu fraktioitujen hienoainefibrillien pinnalle, jotka muodostavat CaCO_3 -kideaggregaatteja, joita hienoainefibrillit pitävät koossa.
4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen täyteaine, tunnettu siitä, että hienoainefibrillien pinnalle saostettujen kalsiumkarbonaattipartikkelien halkaisija on suuruusluokkaa $0.2-3 \mu\text{m}$.
5. Jonkin patenttivaatimuksista 1-4 mukainen täyteaine, tunnettu siitä, että CaCO_3 -kideaggregaattien halkaisija on $2-10 \mu\text{m}$.
6. Jonkin patenttivaatimuksista 1-5 mukainen täyteaine, tunnettu siitä, että kalsiumkarbonaatin ja hienoaineen massasuhte täyteaineessa on $13.5 - 2700 \%$.
7. Menetelmä paperinvalmistuksessa käytettävän täyteaineen valmistamiseksi, joka täyteaine koostuu pääasiassa kalsiumkarbonaattipartikkeleista koostuvista huokoisista aggregaateista, joka kalsiumkarbonaatti saostetaan hienoaineen pinnalle, tunnettu siitä, että kalsiumkarbonaatti saostetaan selluloosakuidusta ja/tai mekaanisesta massasta jauhamalla valmistettujen hienoainefibrillien pinnalle, jotka

vastaavat kokojakaumaltaan viiralajittimen jaetta P100.

5 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hienoainefibrillit vastaavat kokojakaumaltaan viiralajittimen jaetta P200.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hienoaineen sakeus saostuksessa on 0.0001 - 18 p-%, edullisesti 0.4 - 10 p-%.

10 10. Jonkin patenttivaatimuksista 7-9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että saostus suoritetaan hiilidioksidilla ja että kalsimhydroksidin ja hienoaineen massasuhte saostuksessa on 0.1 - 20, edullisesti 1.4 - 4.

15 11. Jonkin patenttivaatimuksista 7-10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että saostuksessa käytetään kloridimenetelmää ja että kalsiumkloridin ja hienoaineen massasuhte saostuksessa on 0.15 - 30, edullisesti 2.1 - 6.

20 12. Jonkin patenttivaatimuksista 7-11 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että saostuslämpötila on 5 - 150 °C, edullisesti 10-90 °C, edullisemmin 15 - 80 °C.

PATENTKRAV

1. Vid papperstillverkning användbart fyllnadsämne, vilket består av på finsubstansens yta utfällda, av kalciumkarbonatpartiklar bildade porösa aggregat, kännetecknat därav, att kalciumkarbonatet, är utfällt på ytan av från cellulosafiber och/eller mekaniskt massafiber genom malning framtällda finsubstansfibriller, vilka till sin storleksfördelning motsvarar virasorteringsapparatens fraktion P100.
2. Fyllnadsämne enligt patentkrav 1, kännetecknat därav, att finsubstansfibrillerna till sin storleksfördelning motsvarar virasorteringsapparatens fraktion P200.
3. Fyllnadsämne enligt patentkrav 1 eller 2, kännetecknat därav, att kalciumkarbonatet är utfällt på ytan av fraktionerade finsubstansfibriller, vilka bildar CaCO_3 -kristallaggregat, vilka finsubstansfibrillerna håller ihop.
4. Fyllnadsämne enligt något av patentkraven 1 - 3, kännetecknat därav, att de på finsubstansfibrillernas yta utfällda kalciumkarbonatpartiklarnas diameter är av storleksklassen 0,2- 3 μm .
5. Fyllnadsämne enligt något av patentkraven 1 - 4, kännetecknat därav, att CaCO_3 -kristallaggregatens diameter är 2-10 μm .
6. Fyllnadsämne enligt något av patentkraven 1 - 5, kännetecknat därav, att kalciumkarbonatets och finsubstansens massaförhållande i fyllnadsämnet är 13,5 - 2700 %.
7. Förfarande för vid papperstillverkning användbart fyllnadsämne, vilket fyllnadsämne i huvudsak består av av kalciumkarbonatpartiklar bestående porösa aggregat, vilket kalciumkarbonat utfälls på finsubstansens yta, kännetecknat därav, att kalciumkarbonatet utfälls på ytan av från cellulosafiber

och/eller mekanisk massa genom malning framställda finsubstansfibriller, vilka till sin storleksfördelning motsvarar virasorteringsapparatus fraktion P100.

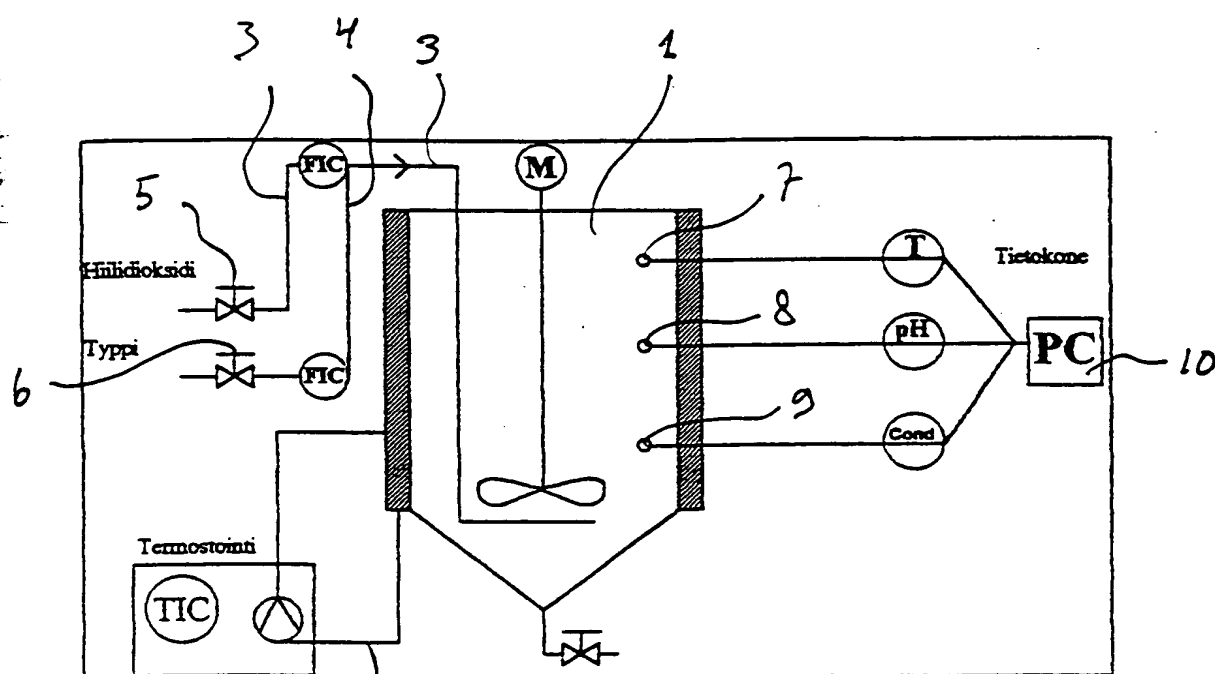
5 8. Förfarande enligt patentkrav 7, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att finsubstansfibrillerna till
sin storleksfördelning motsvarar virasorteringsappara-
tens fraktion P200.

10 9. Förfarande enligt patentkrav 7 eller 8,
k ä n n e t e c k n a t därav, att finsubstansens tjock-
het vid utfällningen är 0,0001 - 18 vikt-%, fördelak-
tigt 0,4 - 10 vikt-%.

15 10. Förfarande enligt något av patentkraven 7
- 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att utfällningen
görs med koldioxid och att kalciumhydroxidens och fin-
substansens massaförhållande vid utfällningen är 0,1 -
20, fördelaktigt 1,4 - 4.

20 11. Förfarande enligt något av patentkraven 7
- 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att vid utfällnin-
gen används kloridförfarande och att kalciumkloridens
och finsubstansens massaförhållande vid utfällningen
är 0,15 - 30, fördelaktigt 2,1 - 6.

25 12. Förfarande enligt något av patentkraven 7
- 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att utfällningstem-
peraturen är 5 - 150°C, fördelaktigt 10 - 90°C, förde-
laktigast 15 - 80°C.



Kalsiumkarbonaatin saostamiseen käytetty koelaitteisto.

Fig. 1

100729



Fig. 2

100729

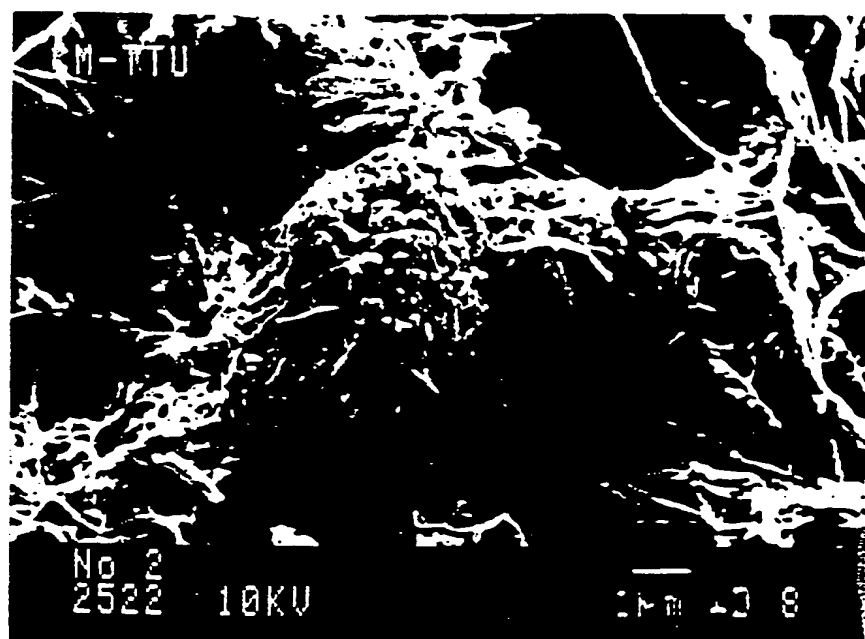


Fig. 3

100729

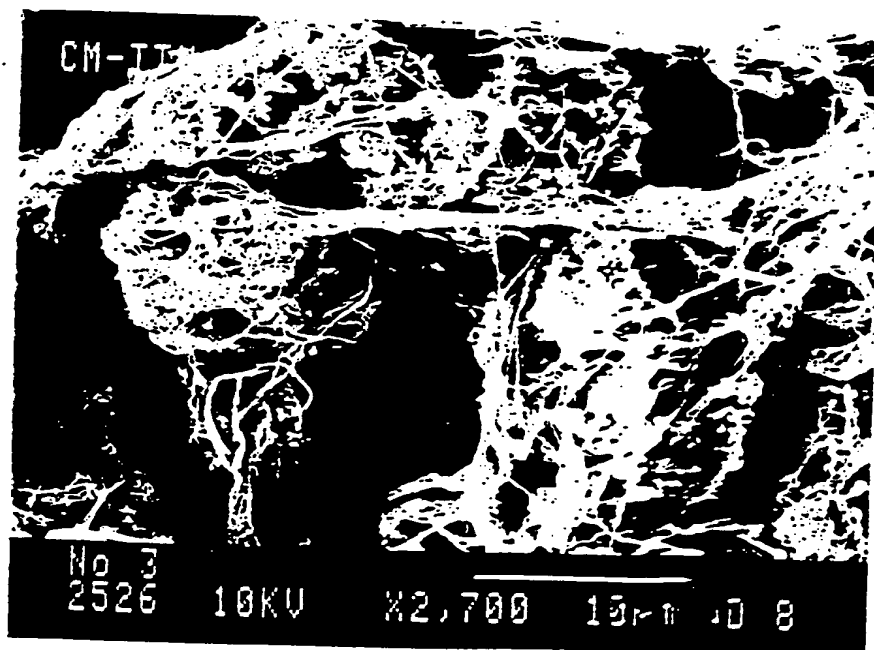


Fig. 4

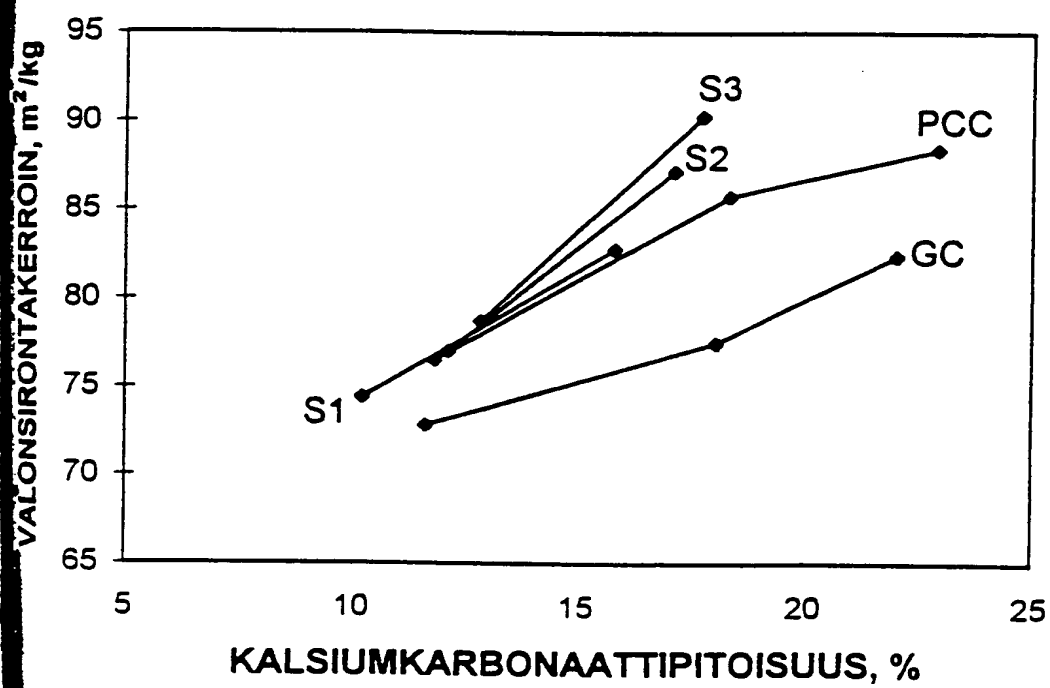


FIG. 5

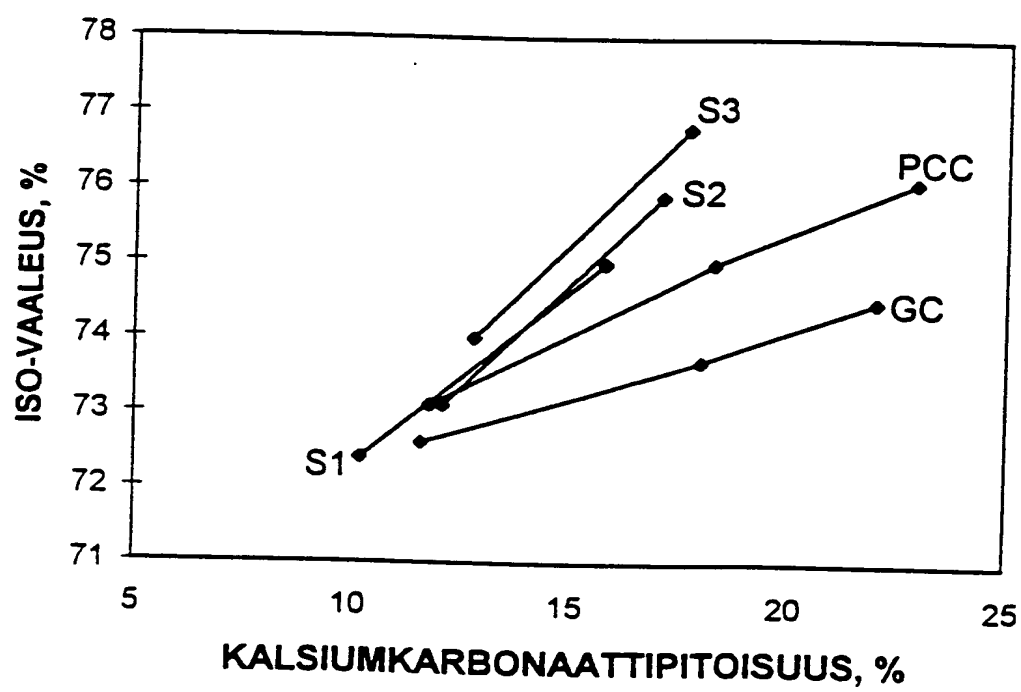


FIG. 6

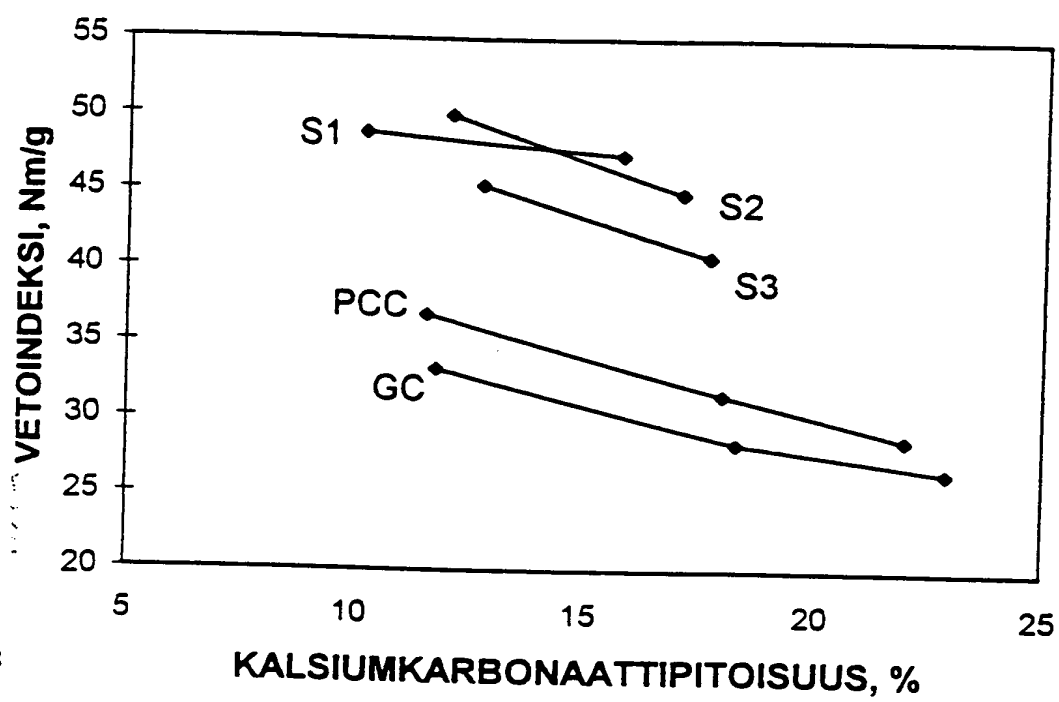


FIG. 7

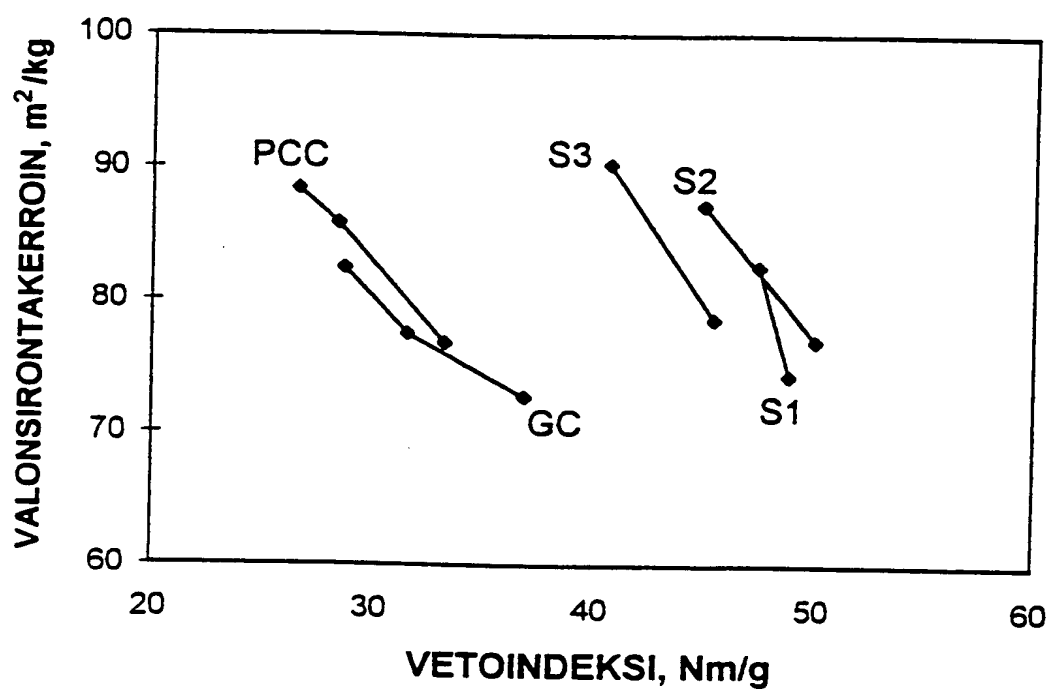


FIG. 8